

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-208865

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 04 B 35/58

識別記号

1 0 5 M  
1 0 3 H  
1 0 4 N

庁内整理番号

8821-4 G  
8821-4 G  
8821-4 G※

⑬ 公開 平成3年(1991)9月12日

審査請求 有 請求項の数 24 (全8頁)

⑭ 発明の名称 耐火物複合物品の製造方法

⑰ 特 願 平2-313017

⑱ 出 願 平2(1990)11月20日

優先権主張 ⑲ 1989年11月20日 ⑳ イギリス(GB)㉑ 89-26164.8

⑳ 発 明 者 ジョフリ・ケネス・ク レファイールド イギリス国サリー、チエシントン、ロドロズ・アベニュー、83

㉑ 発 明 者 レイモンド・トムブソン イギリス国サリー、イーシャ、ウインチエスタ・クロス、7

㉒ 出 願 人 ボーライド・セラミクス・アンド・コンポジット・リミテッド イギリス国 ケイティー9 1 エスジェイ サリー、チエシントン、コクス レイン(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

耐火物複合物品の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 各々30～70重量%であって合計が少なくとも85重量%である二酸化チタン及び窒化アルミニウムと、それらのための少なくとも一つの焼結剤と、窒化硼素とを含む組成物。

(2) 窒化硼素を全重量の10重量%まで含む請求項1の組成物。

(3) 焼結剤として5%までのアルカリ土類または稀土類酸化物が存在する請求項1または2の組成物。

(4) 上記酸化物が酸化セリウムまたは酸化イットリウムである請求項3の組成物。

(5) 焼結剤として5%までの元素の周期律表第IV～VII族金属が存在する請求項1～4のいずれか一項の組成物。

(6) 焼結剤として5%までの硼化物または炭化物が存在する請求項1～4のいずれか一項の組成物。

(7) 焼結剤が炭化タングステンである請求項6の組成物。

(8) 請求項3に定義するような酸化物及び炭化物若しくは硼化物を含む請求項4～7のいずれか一項の組成物。

(9) さらにカルシウム水素化物またはカーボンブラックを含む前記請求項のいずれか一項の組成物。

(10) さらにバインダーを含む前記請求項のいずれか一項の組成物。

(11) 前記請求項のいずれか一項に記載する組成物から焼結物を製造する方法であって、

粉末状組成物を圧縮し、該圧縮した組成物を1300～2100℃の温度で焼結することを含む上記方法。

(12) 焼結を、機械的圧力を適用しないで実施する請求項11の方法。

## 特開平3-208865 (2)

(13) 圧縮を冷間等圧圧縮により実施する請求項11または12の方法。

(14) 圧縮を機械式押し出しにより実施する請求項11または12の方法。

(15) 初期焼結を、減圧下で実施してすべての放出ガスを除去し、窒素の過剰圧を適用する請求項11～14のいずれか一項の方法。

(16) 焼結物がるつぼの形態である請求項11～15のいずれか一項の方法。

(17) 請求項1～10のいずれか一項に記載した組成物からできた焼結物。

(18) 各々30～70重量%であって合計が少なくとも85重量%である二酸化チタン及び窒化アルミニウムと、それらのための少なくとも一つの焼結剤と、窒化元素とを含む焼結物。

(19) 理論密度の少なくとも90%の密度を有する請求項17または18の焼結物。

(20) アルカリ土類または稀土類酸化物、元素の周期律表第IV～VIII族の金属、酸化物、炭化物を含む群から選ばれる少なくとも一種の焼結剤を含

む請求項18または19の焼結物。

(21) 窒化元素を全重量の10重量%まで含む請求項18～20のいずれか一項の焼結物。

(22) 少なくとも一種の焼結剤を5%まで含む請求項18～21のいずれか一項の焼結物。

(23) るつぼの形態である請求項17～22のいずれか一項の焼結物。

(24) 請求項12～16のいずれか一項に記載した方法により製造したるつぼまたは請求項23に記載したるつぼを用いるプラスチックフィルムの真空蒸着方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、真空蒸着及び関連産業においてアルミニウム及び他の金属の封じ込め及び蒸発に用いられるセラミックまたは金属間化合物の複合物品の製造方法に関する。

## 〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

1500℃の領域温度で溶融アルミニウムの封

じ込めに化学的に耐えるいくつかの材料が知られている。これらの温度においてアルミニウムが真空容器中に含まれるとき、アルミニウムは円滑に蒸発し始めそして近傍のより低温度の表面に堆積することができる。この方法でプラスチックシートをアルミニウムの薄層で連続的にコーティングすることはパッケージング産業の重要な役割を構成しそして蒸着フィルムは電子及び関連業界用に同様に製造される。

いわゆる蒸発源またはるつぼの製造に用いるのに一般的に好ましい材料は、窒化アルミニウムを加えた二酸化チタン及び窒化元素の単独物または混合物である。これらの材料の各々は真空中または不活性雰囲気中で1500℃にてアルミニウムからの攻撃に数時間耐える。

これらのるつぼからの金属の蒸発に必要な高い温度は、通常、それらに電流を適用して抵抗性のある直接加熱をすることによって達成する。二酸化チタンは良好な導電体であり、その導電率は鉄の導電率と同様であり、そして窒化アルミニウム

及び窒化元素は共に電気絶縁体であり、これらの材料の混合物はかかる抵抗性のある加熱るつぼを形成するのに用いられる。用いられる材料の比と圧縮度の程度に依存して、125～1200μΩ・cmの所望領域の抵抗率を得ることができる。二次加工または二次成型は粉末金属学的技術を用いて微粒子から行われる。二酸化チタンは3000℃を超える温度で融解しそして両方の窒化物は融解せずに昇華または分解するという理由から、他の方法を用いることができない。

これらのるつぼの製造に確立された慣行は、粉末混合物をグラファイト製ダイ中で2000℃の領域温度で約4000lb/in<sup>2</sup>の一方向の圧力をかけて圧縮することである。この操作は熱間圧縮(ホットプレス)として知られている。単独で圧縮したとき、サブミクロンの二酸化チタンを除き、例えば、別々にあるいはいずれかの混合物として圧縮しても、それらの材料はいずれも自己焼結(self-sinter)しないことがわかっている。理論密度の90%に等しいまたはそれ以上の圧縮度を

## 特開平3-208865 (3)

達成するには、熱及び圧力を同時に適用する必要があり、これは明らかに高価な操作である。

経済的に実行可能な熱間圧縮法のためは、大きなスラブを形成し次いで冷却時に必要なるつばの適当な寸法、形及び数に切断する必要がある。二酸化チタン及び窒化アルミニウムの硬度はダイヤモンド器具をこの操作に必要とする程であり、その硬度はまた通常存在する窒化硼素が比較的高い（およそ25%）割合で存在することにより促進される。かかる機械加工操作は、時間、エネルギー及び形状化の間のちり及び切りくずとして失われる材料の浪費である。寸法は、約3インチから10インチ長に渡り、幅及び厚さは約1.1/4インチ～1/4インチに渡る。るつば長さが長いためにキャビティの加工は一または二の相対する側に機械加工される。

確立されたセラミック製造技術に従い、粉末混合物を、直接、スリップキャスト、成型、プレスまたは型押しして個々の最終製品の形状にするのが好ましいことが長年知られていた。かかる方法

造する方法であって、粉末上の組成物を圧縮しそして圧縮組成物を1300～2100℃の温度で焼結することを含む上記方法を提供するものである。二酸化チタン及び窒化アルミニウムの全重量%は少なくとも8.5%であり、すなわち焼結剤及び窒化硼素を含む他の成分は最大15重量%の量になる。二酸化チタン対窒化アルミニウムの重量比は、3:7～7:3、特に約4:6～6:4であり、一層特に約4:5であり、窒化硼素の重量%は10%までであり、そして焼結剤の重量%は5%まで、一般的には1～5%である。

焼結剤は窒化アルミニウム粒子を互いにそして二酸化チタンの粒子と焼結することを援助する。焼結剤の注意深い選択によって、またはそのような焼結剤を組み合わせて用いることによって、二酸化チタン粒子はまた互いに焼結することができる。

かかる窒化アルミニウム用焼結剤は十分に知られており、特にアルカリ土類金属及び稀土類金属の酸化物、特に酸化セリウム及び酸化イットリウ

は、粉末混合物のダスト圧縮(dust pressing)及び冷間等圧圧縮を含む。次いで形状化した物体を高温で焼結した後、硬質の不浸透な物質をもたらす。この技術は、材料を圧力をかけないで焼結することができないことから、従来、前述の二酸化チタン、窒化アルミニウム及び窒化硼素の混合物には適用していなかった。

ここに、我々は、少なくともひとつの焼結剤の存在下で、二酸化チタン、窒化アルミニウム及び窒化硼素の特定の組み合わせを選択することによって、ほぼ最終形状のるつばの二次加工が等圧圧縮及び押出後の焼結（加圧なしで）のような技術により可能になることを見出した。

従って、本発明は、真空蒸着及び関連産業で用いるための二次加工複合材料に好適な組成物であって、合計重量%が少なくとも85%である二酸化チタン及び窒化アルミニウムを各々30～70重量%、それらのための少なくとも一種の焼結剤及び窒化硼素を含む上記組成物を提供する。また、本発明はかかる組成物から焼結した物体を製

ムを含む。

挙動の機構は、酸化アルミニウムの薄いフィルムを具備する窒化アルミニウム粒子の表面との反応によりガラス質相を形成することである。代わりにまたは付加的に、所定の金属、一般的には粉末の原子状の、元素の周期律表第IV～VII族の金属は窒化アルミニウムの焼結を援助する。例えば、ニッケル粉末を含むと、1100℃で30分間で理論値の90%を超える密度を得ることが可能とし、一方、窒化アルミニウムはいずれの温度でも単独で焼結しない。けれども、いくつかの例において、かかる金属を用いることは、複合材料中のそれらの存在は溶融アルミニウムとの反応を起こし得るので有害である。その代わりに、種々の硼化物またはカーバイドを用いることができ、好ましくは、硼化クロム、炭化クロム、硼化タングステン、炭化モリブデン、二酸化もしくは四酸化イットリウムまたは硼化ランタンもしくは硼化カルシウムのような他の稀土類金属若しくはアルカリ土類金属の硼化物またはタングステンカーバイド

## 特開平3-208865 (4)

を含む。

二酸化チタン粉末は、少なくともサブミクロンの粒子寸法ならば、1500℃から加圧しないで焼結に導くことができる。粗い粒子はまた自己焼結するが、それほど高密度ではない。温度が増加すると、また得られる焼結及び収縮の程度は増加するが、多孔質構造はそのままである。二酸化チタンは、周期律表のほとんどの金属、一層特には第IV及びV族の金属との反応により第3級の碳化物を形成することができる。コバルト及びニッケルを含む鉄属の金属はこの方法で容易に反応し、一方、二酸化チタンに加えられたそれらの少量の部分は十分に高温に加熱されたときに焼結剤として作用する。

従って、焼結剤が窒化アルミニウム及び二酸化チタンの両方を焼結することを援助して、従って両方に同じようにして有効に作用するのが本発明の好ましい態様である。典型的には組成物は、0.5～2%の稀土類酸化物及び1～3%の金属または金属炭化物または碳化物を含む。カルシウム

して、後に所望るつぼ断面を持つ矩形のロッドに押し出される。かかるロッドは、るつぼを十分な焼結温度に加熱する前にバインダーを熱分解するために炉に移す前に、るつぼを必要な長さに切断しそして金属含有キャピティー用に機械加工することを可能にする十分な生強度を有する。

かかるバインダーの使用はよく知られており、適当なバインダーはポリビニルアルコール、ワックス及び保護コロイドを含む。必要なバインダーの量はバインダーの性質に依存する。保護コロイドに関して、組成物の全重量を基準にして0.1～2重量%が一般的に好適である。保護コロイドの例はメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロースまたはフタレートエステルで可塑化したポリビニルブチラールを含む。

典型的な具体例において、粉末成分は比表面積3～7 m<sup>2</sup>/gを有しており、ヘプタンのような不活性な液体中で、例えば2.5時間、バインダーと

水素化物及びカーボンブラックのような還元剤もまた焼結を向上する。

組成物中に窒化硼素が幾分存在するが、これは得られる複合材料の機械加工性及び耐熱衝撃性を助長するので少なくとも約2%の窒化硼素が存在するのが好ましい。窒化硼素の好ましい量は2～10重量%である。

これらの金属間化合物の蒸発るつぼの主な構成成分の粒子構造は六角小板状であり、それは慣用の一方向圧縮により二次加工したときに異方性の物体の形成を導く。これはるつぼが使用の際に薄片に裂ける傾向を持つという不利益を有し、一方で電気抵抗特性の異方性は単一方向にプレスしたスラブを薄切りにすることを最適化することができないことを意味することになる。

更に本発明の利点は、冷間等圧圧縮による個々のるつぼの形成は焼結後にすべての物理的特性に関してかなり等方性である物体を生じる。

本発明の特徴において、バインダーが粉末混合物中に含まれ、そこで混合粉末はペーストを構成

もにボールミルで粉砕される。その後、混合物を粒状化してそして液体は一般に機械式攪拌により蒸発する。好ましくは、ふるい分け、典型的には200ミクロンのふるいにかけて後、粒状の混合物を冷間圧縮のダイまたは冷間等圧圧縮のバッグに移す。その後、冷間圧縮を行い、典型的にはダイ圧縮を50～400 MPa、特に約200 MPaで実行し、一方、等圧圧縮は100～400 MPa、特に約190 MPaで実施する。もし必要ならば、得られる未処理複合材料を機械加工して所望の形状にする。その後、バインダーを、例えば、500～575℃、例えば550℃で数時間例えば6時間で窒素下で加熱して除去すべきである。その後、複合材料を焼結することができる。初期の焼結は、減圧下で実施してすべての放出ガスを除去し、その後窒素の過剰圧を適用して物体の焼結収縮を援助する。焼結は最初、例えば、1300℃～1500℃の低温度で数時間行い、その後、一層高い温度、すなわち1800℃～2100℃で同様の時間で行う。最良の結果は、それぞれ、約

## 特開平3-208865 (5)

1400℃及び約2000℃の温度を用いて得られる。典型的な焼結操作は以下の通りである。

- ・ 3時間で20℃から1400℃に
- ・ 1400℃で30分間維持
- ・ 1400℃から2000℃に1～2時間で
- ・ 2000℃で3時間維持

圧力のない焼結の代わりとして、本発明に従い製造したるつばを熱間等圧圧縮、あるいはHIPとして知られる方法により高密度に焼結することができる。この方法は各々のるつばを、加圧窒素の下で、収縮を起こすために、独立にガラスまたは金属フォイルの不浸透層で被包する必要がある。別の且つ廉価な方法として、焼結-HIPとして知られる操作もまた適用し得る。これはるつば表面に融和して必要な不浸透膜を自己提供するつば組成物にすぎている。

従って、本発明はまた本発明の組成物から製造した焼結物、好ましくは理論密度の少なくとも90%の密度を有する焼結物を提供することにある。特に、焼結物は、バインダーを除いて、本発

明の組成物と同じ元素を、特に、焼結剤とまたは焼結をもたらすその反応生成物と同じ割合で含む。

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

## [実施例]

## 実施例1

平均粒子径4～6ミクロンの二酸化チタン粉末(450g)を、窒化硼素粉末(25g)及び酸化カルシウム(20g)が添加されたサブミクロンの窒化アルミニウムのブレンド(400g)を混合した。得られる混合物を、エタノールに溶解したメチルセルロースの1%溶液でスラリーにして、ボールミルで30分間粉砕してそしてアルコールを蒸発させた。得られた粉を250ミクロンのふるいにかけて後、長四角形金属のダイ中で390MPa/in<sup>2</sup>の圧力で等軸方向に圧縮した。バーを窒素雰囲気下で炉に入れそして温度をゆっくりと上げて1750℃に達する前に分解した有機材料を除去してそして1750℃で2時間維持した。

冷却のすぐ後に、バーは収縮したことがわかり、そして理論値の93%の測定密度を有していたことがわかった。ダイヤモンドで容易に機械加工できることがわかった。

## 実施例2

実施例1と同一の割合の二酸化チタン、窒化アルミニウム及び窒化硼素を、酸化カルシウムの代わりに0.5ミクロンより小さい粒径の酸化イットリウム(25g)と一緒に同様に粉砕した。乾燥した混合物を冷間等圧圧縮の形状化したシリコーンゴムバッグに充填しそして理論値の74%の密度に圧縮した。

同様の熱処理に際して、バーは均一に収縮したことがわかりそして理論値の94%の測定密度を示した。

## 実施例3

二酸化チタン(400g)及び窒化アルミニウム(450g)を窒化硼素(20g)及びサブミクロンのニッケル粉末(20g)と一緒に混合した。混合物をカルボキシメチルセルロースの水溶

## 実施例4

二酸化チタン(400g)、窒化アルミニウム(500g)及び窒化硼素(20g)を1%のメチルセルロースを含有する無水アルコール中でスラリー化してそして無水ニッケル窒化物(15g)の懸濁物が分散した。ボールミルを行った後、アルコールを蒸発させてそして実施例1におけるようにして粉を処理した。焼結を1550℃で90分間した。冷却すると、理論値の95%の密度を有する同様の硬質且つ伝導性の物体が得られた。

## 実施例5



## 特開平3-208865 (6)

粉末を正方形の断面のダイを通じて手動で押し出す前にポリビニルブチラール及びエチルフタレートで固いペーストに混練する以外は実施例3の組成及び混合方法を繰り返した。得られるロッドを乾燥させて、軽く削って仕上げ、その後、同じ炉で焼結した。

製品はわずかに低密度であることがわかった(91%)。

実施例6

二酸化チタン(375g)及び窒化アルミニウム(450g)を酸化マグネシウム(22.5g)及びカーボンブラック(10g)と混合した。混合物をボールミルで1時間乾燥粉末して、実施例1におけるようにして25トン/1n<sup>2</sup>で冷間圧縮した。圧縮した物体を注意深く焼結炉に充填しそして酸化炭素が放出した後、アルゴン雰囲気中で1750℃で2時間加熱した。

製品は実施例1の製品と同様であるが、その抵抗は幾分か高かった。

に、ニッケル粉末(25g)及びサブミクロンの酸化セリウム(25g)を、混合物中の主要構成成分の各々500gに加えた。混合物を、実施例3におけるようにして処理してそして焼結した。1700℃に90分間維持した後、冷却後のバーは理論値の96%の密度を有しかつアルミニウムによって容易に濡れることがわかった。

実施例10

TiB<sub>2</sub>(400g)、AlN(500g)及びBN(70g)に酸化イットリウム(10g)を加えたものならびにニッケル(20g)粉末に0.4%のバインダー(ワックスを基質としてかつ潤滑剤として作用するオレイン酸を含む)を加えたものをヘブタン中でボールミルで2.5時間混合した。混合物を機械的に攪拌しながら、溶媒を蒸発して除去した。乾燥粒状混合物を200ミクロンのふるいにかけてそして冷間圧縮のダイに移した。

混合物を200MPaの圧力を用いて室温で圧縮した。圧縮した複合材料を、窒素雰囲気中で6時

実施例7

二酸化チタン(500g)を、窒化アルミニウム(400g)、窒化硼素(40g)及び酸化カルシウム(10g)と混合した。乾燥混合物を水素化カルシウムの無水エタノール分散液に注意深く加えそして通気孔付きボールミル中で30分間軽度粉砕した。エタノールを蒸発した後、粉末を、圧縮した物体を炉に入れる前に水分の侵入を回避しながら、実施例1におけるようにして処理した。

最終的な焼結した製品はより硬質でありそしてわずかに高密度であった(93%)。

実施例8

ニッケルの代わりにサブミクロンの海面状鉄の粉末を用いた以外は実施例3を繰り返した。同様に焼結した生成物が得られた。密度は理論値の94%であった。

実施例9

窒化アルミニウム用の酸化物焼結剤及び二酸化チタン用の金属の組合せた効果を評価するため

間550℃に加熱して脱酸素した。

未処理圧縮物の密度は2.08g/cm<sup>3</sup>(理論密度の57.7%に等価)であることがわかった。未処理圧縮物を炉に移して、以下の条件下で窒素中で加熱した。

3時間で20℃から1400℃に

1400℃で30分間維持

1400℃から2000℃に2時間で

2000℃で3時間維持

冷却後の焼結圧縮物の密度は3.34g/cm<sup>3</sup>(理論密度の93%に等価)であることがわかった。

実施例11

タングステンカーバイド粉末(20g)をニッケルの代わりに用いた以外は、実施例10で記載した操作に従った。ダイ圧力は150MPaであり、未処理密度は2.03g/cm<sup>3</sup>(理論密度の56.1%)であることがわかった。同一の焼結条件を用いて密度3.42g/cm<sup>3</sup>(理論値の95%)の焼結圧縮物が得られた。

## 特開平3-208865 (7)

## 実施例12

TiB<sub>2</sub> (400g) ; AlN (500g) ;  
BN (70g) ; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10g) 及び WC  
(20g) をヘプタン中でワックスバインダーと  
一緒に2.5時間ボールミルで粉砕した。溶媒を除  
去した後、実施例10に記載したのと同様の実験  
質粒状化操作を行なった。圧縮物を焼結炉に移し  
てそして実施例10に記載した条件下で2000  
℃に加熱した。

冷却後、焼結複合材料は3.42g/cm<sup>3</sup> (理論  
密度の95%等価) の密度を有していた。

## 実施例13

TiB<sub>2</sub> (400g) ; AlN (500g) ;  
BN (70g) ; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10g) 、 Ni (2  
0g) に66gのワックスバインダーを加えたも  
のを実施例10のようにして調製した。それを実  
施例12に記載したように190MPaで等圧的に  
冷間圧縮した。その後、これを上記のように脱脂  
した。

未処理複合材料 (密度2.01g/cm<sup>3</sup> (理論密

度の55.7%等価)) をグライファイトるつぼ中  
に置き、AlN粉末中に沈めた。それをアルゴン  
雰囲気中で1900℃で焼結した。炉から取り出  
した際、焼結複合材料は3.34g/cm<sup>3</sup> (理論密  
度の91%等価) の密度を有することがわかつ  
た。

代理人の氏名 倉内 基 弘 

同 風間 弘 志 

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>8</sup>

C 23 C 14/24

識別記号

庁内整理番号

9046-4K

⑦発 明 者

ダブリュー・モステイ  
ン・ウッドフィールド

イギリス国グウェント、マンマス、チェリー・ウォーク、  
7

特開平3-208865 (8)

(別紙)

手続補正書

平成3年3月1日

特許庁長官 樋 松 敏 隆

事件の表示 平成2年特許願第313017号

発明の名称 耐火物複合物品の製造方法

補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ポーライド・セラミクス・アンド・コンポジット・  
リミテッド

代 理 人

〒103

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号  
油脂工業会館3階 (電話3273-6436 番)

氏 名 (6781) 弁理士 倉 内 基 弘

同 住 所 同 上

氏 名 (8577) 弁理士 風 間 弘 志

補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

補正の内容 別紙の通り

力 本  
番 産用  
印

(7) 請求項1～6のいずれか一項に記載する組成物から焼結物を製造する方法であって、

粉末状組成物を圧縮し、該圧縮した組成物を1300～2100℃の温度で焼結することを含む上記方法。

(8) 請求項1～6のいずれか一項に記載した組成物からできた焼結物。

(9) 各々30～70重量%であって合計が少なくとも85重量%である二酸化チタン及び窒化アルミニウムと、それらのための少なくとも一つの焼結剤と、窒化元素とを含む焼結物。

(10) アルカリ土類または稀土類酸化物、元素の周期律表第IV～VII族の金属、酸化物、炭化物を含む群から選ばれる少なくとも一種の焼結剤を含む請求項9の焼結物。

(11) 窒化元素を全重量の10重量%まで含む請求項9又は10の焼結物。

(12) 少なくとも一種の焼結剤を5%まで含む請求項9～11のいずれか一項の焼結物。

(13) 請求項7に記載した方法により製造した

## 2. 特許請求の範囲

(1) 各々30～70重量%であって合計が少なくとも85重量%である二酸化チタン及び窒化アルミニウムと、それらのための少なくとも一つの焼結剤と、窒化元素とを含む組成物。

(2) 窒化元素を全重量の10重量%まで含む請求項1の組成物。

(3) 焼結剤として5%までのアルカリ土類または稀土類酸化物が存在する請求項1または2の組成物。

(4) 焼結剤として5%までの元素の周期律表第IV～VII族金属が存在する請求項1～3のいずれか一項の組成物。

(5) 焼結剤として5%までの酸化物または炭化物が存在する請求項1～3のいずれか一項の組成物。

(6) さらにカルシウム水素化物またはカーボンブラックを含む請求項1～5のいずれか一項の組成物。

るつばまたは請求項8～12に記載した焼結物からなるるつばを用いるプラスチックフィルムの真空蒸着方法。